

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09007591 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 01 . 97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/38
C22C 1/00
H01M 4/24

(21) Application number: **07180965**

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(22) Date of filing: **23 . 06 . 95**

(72) Inventor: **SUGAHARA YASUHIRO**

(54) **HYDROGEN ABSORBING ALLOY, ITS
MANUFACTURE AND HYDROGEN ABSORBING
ALLOY ELECTRODE USING THIS HYDROGEN
ABSORBING ALLOY**

(57) Abstract

PURPOSE: To provide an electrode having a long charge/discharge cycle life, by using a hydrogen absorbing alloy mainly composed of Ni to be formed by producing a layer without having rare earth hydroxide in a surface, in a surface of a rare earth system hydrogen absorbing alloy having a CaCu_5 type crystal structure.

CONSTITUTION: Ni, Co, Mn, Al are measured so as to be respectively 3.60, 0.75, 0.35, 0.30 by atomic ratio relating to 1.00 La containing 40wt.% or more La, after

melted in a high frequency melting furnace and cooled, to obtain a rare earth system hydrogen absorbing alloy. The obtained alloy is crushed so as to be powder of $40\mu\text{m}$ or less mean grain size. The obtained hydrogen absorbing alloy powder is immersed, so as to obtain 50nm thickness while measuring layer thickness of an alloy surface, in a water solution of 80°C , 15wt.% lithium hydroxide, 30wt.% potassium hydroxide and 30wt.% sodium hydroxide. Next the powder is washed by water and dried, thereafter to be immersed for 10 minutes in an acetic acid water solution of 0.01N at an ordinary temperature, and then to be washed by water and dried. In the obtained powder of 16g, 1.5wt.% polyvinyl alcohol water solution of 8g is mixed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-7591

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月10日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| H 0 1 M 4/38 | | | H 0 1 M 4/38 | A |
| C 2 2 C 1/00 | | | C 2 2 C 1/00 | N |
| H 0 1 M 4/24 | | | H 0 1 M 4/24 | J |

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平7-180965 | (71) 出願人 | 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995) 6月23日 | (72) 発明者 | 須ヶ原 泰人 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 滝田 清暉 |

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金及びその製造方法並びにそれを用いた水素吸蔵合金電極

(57) 【要約】

【目的】 初期活性が良好である上、充放電サイクル寿命が長い密閉型のアルカリ-水素蓄電池に好適な水素吸蔵合金、及びその製造方法並びにそれを用いた水素吸蔵合金電極を提供すること。

【構成】 CaCu_5 型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金の表面に、Ni を主成分とすると共に表面に希土類水酸化物を有しない層を生成させてなる水素吸蔵合金であって、前記Ni を主成分とする層の厚さが50～200nmであることを特徴とする水素吸蔵合金及びその製造方法並びにそれを用いた水素吸蔵合金電極。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】CaCu₂型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金の表面に、Ni を主成分とすると共に表面に希土類水酸化物を有しない層を生成させてなる水素吸蔵合金であって、前記Ni を主成分とする層の厚さが50～200nmであることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 2】CaCu₂型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金を、水酸化リチウム溶液、水酸化カリウム溶液及び水酸化ナトリウム溶液からなる群の中から選択される少なくとも1種のアルカリ溶液に浸漬した後、希薄な酸溶液に浸漬することを特徴とする、請求項 1 に記載された水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項 3】請求項 1 に記載された水素吸蔵合金、及びバインダー含有するペーストを導電性支持体に塗着させた後、加圧・乾燥してなることを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水素吸蔵合金に関し、特に、初期活性が良好である上充放電サイクル寿命の長い、ニッケル-水素蓄電池に好適な水素吸蔵合金及びその製造方法並びにそれを用いた水素吸蔵合金電極に関する。

【0002】

【従来技術】水素を吸蔵したり放出することのできる水素吸蔵合金が発見されて以来、その応用は、単なる水素貯蔵手段にとどまらず電池等へと展開が図られてきた。特に、水素吸蔵合金を負電極として用いるアルカリ蓄電池は殆ど実用の域に達しており、用いる水素吸蔵合金も次々に改良されている。

【0003】即ち、当初に検討されたLaNi₅合金は(特開昭51-13934号公報参照)、水素吸蔵量が大きいという利点がある一方、La金属が高価である上水素を吸蔵したり放出することの繰り返しによって微粉化し易く、更に、アルカリ溶液や酸溶液によって腐蝕され易いという欠点があった。このため、上記の水素吸蔵合金をアルカリ蓄電池の電極として使用すると、初期の電気容量は高いが、充放電サイクルを50回程度繰り返すと、電気容量が半分以下となり、長期間に亘って使用することができないという欠点があった。

【0004】かかる欠点は、Laの一部を、Ce、Pr、Ndその他の希土類元素に置換することによって、及び/又はNiの一部をCo、Al、Mn等の金属で置換するCaCu₂型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金(LaNi₅系水素吸蔵合金)によって改良された(例えば、特開昭53-4918号公報、同54-64014号公報、同60-250558号公報、同61-91862号公報、同61-233969号公報参照)。

【0005】即ち、LaNi₅系水素吸蔵合金は、La

Ni₅合金と比べると水素吸蔵量が若干減少するものの、アルカリ溶液や酸溶液に対する腐食性、及びアルカリ蓄電池用負電極に用いたときの充放電サイクル寿命が改善されるという利点がある。しかしながら、アルカリ蓄電池としたときの、前記サイクル寿命も未だ十分ではない上、単位重量当たりの電気容量も満足することができないものではなかった。

【0006】ところで、高容量で(単位重量当たりの電気容量が大きいこと)かつ長寿命等の特性は、電池に対して一般に要求されるが、LaNi₅系水素吸蔵合金を用いて長寿命の密閉蓄電池を作製する場合には、電極の耐腐食性を高めたり、また、電極の初期活性を高めて電極の充電リザーブを確保する必要がある。しかしながら、LaNi₅系水素吸蔵合金をそのまま用いた場合には、初期充電時に充電リザーブの損失を生じるので、充放電サイクルの繰返しに伴い、電池内圧が上昇し、電池のサイクル寿命を低下させるという欠点があった。

【0007】即ち、過充電時に、正極から発生する酸素ガスが水素吸蔵合金の酸化を速め、水素吸蔵合金の充電受入れ性を低下させる。従って、充電中に水素ガスが発生するようになり、発生した水素ガスが密閉蓄電池の内圧を上昇させる結果、圧力弁が作動して電解液を損失させる。これによって、電池の内部抵抗が増大する結果、充放電サイクルの繰返しに伴い放電容量が低下する。

【0008】上記の欠点を改善するために、水素吸蔵合金に銅若しくはニッケルメッキを施したり、或いは導電助剤として銅、ニッケル、コバルト、カーボン等の粉末を混合したり、水素吸蔵合金を酸又はアルカリ溶液を用いてエッチング処理することが提案されている。

【0009】しかしながら、上記のメッキを施す方法は電池の製造コストを高くし、また、導電助剤を混合する方法は、電池の容量を低下させるという欠点があった。また、前記酸溶液によるエッチング処理は、合金表面に電気化学反応に必要なNiを主成分とする層を生成させるので、電池の初期活性を高めることができるものの、該層はNi以外の元素を溶出させたポーラスな層となるので、合金の耐アルカリ性を低下させ、電池の充放電サイクル寿命を低下させるといふ欠点があった。

【0010】一方、アルカリ溶液によるエッチング処理は、合金表面に電気化学反応に必要なNiを主成分とする層を生成させると共に、コバルトの溶出を抑るので、合金の耐アルカリ性を向上させることができる上、電池の初期活性を高めることができる。しかしながら、この場合は、合金の最表面に非導電性の希土類水酸化物が生成し、この水酸化物は水和性に富むので、水洗や乾燥等の電極調製工程において水和物を形成する。従って、このような合金を電極用として用いた場合には、電池の初期活性を低下させるみならず、水素過電圧を増大させるという欠点があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は、上記の欠点について鋭意検討した結果、CaCu₅型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金を特定のアルカリ溶液に浸漬した後、希薄な酸溶液に浸漬させることによって、その表面に希土類水酸化物を有しない、特定の厚さの、Niを主成分とする層を生成させた場合には、初期活性が良好である上、充放電サイクル寿命が長い密閉型のアルカリ水素蓄電池に好適な水素吸蔵合金が得られるということを見出し本発明に到達した。

【0012】従って、本発明の第1の目的は、初期活性が良好である上、充放電サイクル寿命が長い密閉型のアルカリ水素蓄電池用負電極に好適な水素吸蔵合金を提供することにある。本発明の第2の目的は、初期活性が良好である上、充放電サイクル寿命が長い密閉型のアルカリ水素蓄電池用負電極に好適な水素吸蔵合金の製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、初期活性が良好である上、充放電サイクル寿命が長い密閉型のアルカリ水素蓄電池に好適な水素吸蔵合金電極を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の諸目的は、CaCu₅型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金の表面に、Niを主成分とすると共に、表面に希土類水酸化物を有しない層を生成させてなる水素吸蔵合金であって、前記層の厚さが50~200nmであることを特徴とする水素吸蔵合金、及びその製造方法並びにそれを用いた水素吸蔵合金電極によって達成された。

【0014】本発明で使用するCaCu₅型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金は、いわゆるミッシュメタル(Mm)又はランタンリッチミッシュメタル(Lm)とよばれる希土類金属とCo、Mn、Al等の金属からなる合金である。Mmは、CaCu₅型結晶構造を有するLaNi₅系合金のLaの一部をCe、Pr、Ndその他の希土類元素によって置換した金属であり、例えば、Ce45重量%、La30重量%、Nd5重量%、及びその他の希土類元素20重量%からなる。尚、Lmは、ランタンを40重量%以上含むミッシュメタルである。

【0015】このような希土類系水素吸蔵合金としては、例えば、LaNi₅系合金のLaの一部がCe、Pr、Ndその他の希土類元素によって置換され、及び／又は、前記Niの一部が、Co、Mn、Al等の金属によって置換された金属間化合物を挙げることができるが、特にサイクル寿命を良好とする観点から、少なくともNiの一部を、Mnで置換したものが好ましく、更にAlによって置換したものであることが好ましく、特に、更にCoで置換したものであることが好ましい。このような金属間化合物の具体例としては、例えば、Laの20重量%がCeで置換され、且つ、Niの15原子%がCo、7原子%がMn及び6原子%がAlで各々置

換された合金を挙げることができる。

【0016】本発明の水素吸蔵合金の表面層は、密閉型のアルカリ水素蓄電池電極用とした場合の電池の初期活性を良好とし、充放電サイクル寿命を長くする観点から、Niを主成分とすると共に、その表面に希土類水酸化物を有しない層とする。上記のNiを主成分とする層は、後述するアルカリ溶液に水素吸蔵合金を浸漬することによって表面に生成させることができ、更に、該層の表面に希土類水酸化物を有しなくさせることは、希薄な酸溶液に浸漬することによって行うことができる。

【0017】本発明における水素吸蔵合金表面のNiを主成分とする層の厚さは、50~200nmであることが必要である。50nm未満であると、電池用とした場合の初期活性の向上が不十分である一方、200nmを超えると電極寿命が低下する。尚、このような水素吸蔵合金表面のNiを主成分とする層は透過型電子顕微鏡によって容易に確認し、また、その厚さを測定することができる。

【0018】本発明の水素吸蔵合金は、上述したCaCu₅型結晶構造を有する希土類系水素吸蔵合金を、例えば、水酸化リチウム溶液、水酸化カリウム溶液及び水酸化ナトリウム溶液からなる群の中から選択される少なくとも1種のアルカリ溶液に浸漬した後、希薄な酸溶液に浸漬することによって製造することが好ましい。

【0019】上記アルカリ溶液中の水酸化リチウム、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの各濃度は、特に限定されるものではなく、用いる希土類系水素吸蔵合金の種類に応じて適宜決めることができる。この場合の浸漬温度や時間等の浸漬条件も適宜決めることができるが、温度条件は通常80~110℃である。

【0020】前記希薄な酸溶液に水素吸蔵合金を浸漬するのは、前記アルカリ溶液による浸漬処理の際に水素吸蔵合金の表面層に生成した希土類酸化物を溶解させて除去し、合金を電極用として使用した場合の電池の初期活性の低下及び水素過電圧の増大を防止するためである。このような酸溶液に使用する酸は、希土類酸化物を溶解させる作用を有するものであれば特に限定されるものではなく、公知の無機酸や有機酸の中から適宜選択して使用することができる。

【0021】上記酸としては、例えば、酢酸、ホウ酸等を挙げることができる。酸溶液の濃度は希薄、即ち、0.01~0.001規定(N)であることが好ましい。0.01Nを越えると、希土類金属まで溶解する一方、0.001N未満であると、希土類酸化物を溶解させる作用が低下する。特に、酢酸を用いる場合には、0.01~0.05Nであることが好ましい。尚、この場合の浸漬条件も適宜決めることができるが、温度条件は通常20~40℃である。

【0022】本発明の水素吸蔵合金は、該合金を粉末とし、得られた合金粉末及びバインダーを含有するペース

トを導電性支持体に塗着させた後、乾燥し、加圧して水素吸蔵合金電極とすることが好ましい。上記バインダーは、水素吸蔵合金粉末を結着するために使用されるものであり、水素吸蔵合金電極に使用される公知の結着剤の中から適宜選択して使用することができる。

【0023】上記の結着剤としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、高分子ラテックス等を挙げることができる。これらは2種類以上を併用しても良い。バインダーの使用量は、通常、水素吸蔵合金粉末に対して0.1~6重量%である。

【0024】前記導電性支持体は、特に限定されるものではなく、アルカリ電池用の負電極に使用される、繊維ニッケル、発泡ニッケル等の三次元導電性支持体、パンチングメタル等の二次元導電性支持体等の公知の導電性支持体の中から適宜選択して用いることができる。

【0025】本発明の水素吸蔵合金電極は、例えば、前記バインダーを含有する水溶液に水素吸蔵合金粉末を添加し、混練して調製したペーストを導電性支持体表面に塗布・乾燥した後加圧成形することによって製造することができる。また、上記ペーストから成形したシートを導電性支持体表面に圧着し、固定することによっても製造することができる。

【0026】

【発明の効果】本発明の希土類系水素吸蔵合金は、その表面に非導電性の希土類酸化物のない特定の厚さのNiを主成分とする層を有している。従って、本発明の合金をアルカリ-水素蓄電池用電極に用いた場合には、電池の初期活性が良好である上充放電サイクル寿命が長い。本発明の製造方法によれば、アルカリ-水素蓄電池電極用に好適な希土類系水素吸蔵合金を簡単な浸漬工程によって簡便に得ることができる。本発明の水素吸蔵合金電極は、初期活性が良好である上充放電サイクル寿命の長いアルカリ-水素蓄電池用に好適である。

【0027】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例1. Laを40重量%以上含有するLm1.00に対し、Ni、Co、Mn、Alを原子比で各々3.60、0.75、0.35、0.3となるように秤量し、それらを高周波溶解炉で溶解し、冷却して希土類系水素吸蔵合金を得た。得られた合金を平均粒子径が40μm以下の粉末となるように粉碎した。

【0028】得られた水素吸蔵合金粉末を、合金の表面の層の厚さを透過型電子顕微鏡で測定しながら、層の厚さが50nmとなるように、80℃、15重量%の水酸化リチウム、30重量%の水酸化カリウム及び30重量%の水酸化ナトリウムの各アルカリ水溶液に浸漬した。次いで、水洗・乾燥した後、常温で0.01Nの酢

酸水溶液に10分間浸漬した後、更に水洗・乾燥した。

【0029】得られた水素吸蔵合金粉末16gに対し、1.5重量%のポリビニルアルコール水溶液8gを混合してペーストとした。得られたペーストを、多孔度が95%の発泡ニッケル多孔体内へ均一に充填し、乾燥した後、加圧成形して厚さ0.5~1.0mmのシート状の水素吸蔵合金電極を作製した。得られたシート状電極の表面にリード線を取り付けて負電極とした。尚、正電極としては、公称容量が2400ミリアンペア・時の公知の発泡メタル式Niを使用した。正極に対する負極の容量は、170%であった。

【0030】このようにして作製したシート状の負電極及び正電極を、親水処理済のポリプロピレン不織布で作製したセパレーターを介して巻き取り、円筒状の容器に充填すると共に、電解液として6NのKOH水溶液と1Nの水酸化カリウム水溶液とを混合した溶液を注入した後封缶し、公称容量2400ミリアンペア・時のサブC型密閉ニッケル-水素蓄電池（アルカリ蓄電池）を作製した。

【0031】この電池を、20℃の一定温度下、720ミリアンペア（mA）で5時間定電流充電する一方、480mAで電池電圧が1.0Vになるまで定電流放電するサイクルを繰り返し、電池容量が初期容量の80%になるまでの充放電サイクル数を測定し寿命サイクル数とした。その結果、寿命サイクル数は600であった。また、電池容量が2300ミリアンペアに達するまでに要するサイクル数は1であった。

【0032】実施例2. 層の厚さを100nmに変えた他は、実施例1の場合と全く同様にして水素吸蔵合金を調製し、電極及び密閉型ニッケル-水素蓄電池を作製し、実施例1の場合と全く同様にしてサイクル寿命数を測定したところ、寿命サイクル数は700であった。また、電池容量が2300ミリアンペアに達するまでに要するサイクル数は1であった。

【0033】実施例3. 層の厚さを200nmに変えた他は、実施例1の場合と全く同様にして水素吸蔵合金を調製し、電極及び密閉型ニッケル-水素蓄電池を作製し、実施例1の場合と全く同様にしてサイクル寿命数を測定したところ、寿命サイクル数は700であった。また、電池容量が2300ミリアンペアに達するまでに要するサイクル数は1であった。

【0034】比較例1. 層の厚さを30nmに変えた他は、実施例1の場合と全く同様にして水素吸蔵合金を調製し、電極及び密閉型ニッケル-水素蓄電池を作製し、実施例1の場合と全く同様にしてサイクル寿命数を測定したところ、寿命サイクル数は350であった。また、電池容量が2300ミリアンペアに達するまでに要するサイクル数は3であった。

【0035】比較例2. 層の厚さを300nmに変えた他は、実施例1の場合と全く同様にして水素吸蔵合金を

調製し、電極及び密閉型ニッケル-水素蓄電池を作製し、実施例 1 の場合と全く同様にしてサイクル寿命数を測定したところ、寿命サイクル数は 400 であった。また、電池容量が 2300 ミリアンペアに達するまでに要するサイクル数は 1 あった。

【0036】比較例 3. 酸溶液による浸漬処理をしなかった他は、実施例 2 の場合と全く同様にして水素吸蔵合*

*金を調製し、電極及び密閉型ニッケル-水素蓄電池を作製し、実施例 2 の場合と全く同様にしてサイクル寿命数を測定したところ、寿命サイクル数は 700 であった。また、電池容量が 2300 ミリアンペアに達するまでに要するサイクル数は 6 あった。以上の結果は、表 1 にまとめた。

【表 1】

| 試料 | 層の厚さ nm | 寿命サイクル数 | 2300mA に達するまで のサイクル数 |
|-------|------------|---------|----------------------------|
| 実施例 1 | 50 | 600 | 1 |
| 実施例 2 | 100 | 700 | 1 |
| 実施例 3 | 200 | 650 | 1 |
| 比較例 1 | 30 | 350 | 3 |
| 比較例 2 | 300 | 400 | 1 |
| 比較例 3 | 100 (酸浸漬無) | 200 | 6 |